



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89105897.4

[51] Int.Cl³

C01B 31/12

[43] 公开日 1990年3月7日

[22] 申请日 89.4.1

[71] 申请人 张志强

地址 四川省乐山市泥溪河活性炭厂住宅

[72] 发明人 张志强

[74] 专利代理机构 乐山市专利事务所

代理人 李克雍

说明书页数: 7

附图页数: 1

[54] 发明名称 一种工业生产活性炭的方法

[57] 摘要

本发明是一种化学法生产活性炭的新方法,用以解决氯化锌法存在的污染环境、成本高的问题,它主要对氯化锌法做了如下改进:用氯化钙取代氯化锌作化学活化剂,选取了适当的活化温度和保温时间,采用了洗除骨架氯化钙的工艺。本发明主要用于改造现有氯化锌法活性炭厂或新建活性炭厂,以消除污染,降低生产成本。

权 利 要 求 书

1. 一种化学法生产活性炭的方法，包括用活化剂溶液浸渍含炭物、炭化、活化、回收、酸处理、漂洗、干燥、粉碎等工序，其特征是：（1）用 CaCl_2 作工业生产活性炭的活化剂，（2）活化温度控制在 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ ，并保温10小时以上，（3）用除掉 Ca^{++} 、 Cl^- 的清水制成的处理水洗除骨架 CaCl_2

2. 根据权利要求1所述的工业生产活性炭的方法，其特征还在于处理水水质的要求为 $\text{Ca}^{++} \leq 0.01\%$ ， $\text{Cl}^- \leq 0.01\%$ ， $\text{CO}_3^{--} \geq 0.5\%$ ，水温在 80°C 以上。

3. 根据权利要求1所述的工业生产活性炭的方法，其特征还在于活化温度的最佳控制范围在 $850^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ ，最佳保温时间为24小时。

一种工业生产活性炭的方法

本发明涉及一种化学法活性炭制造方法，特别是一种用氯化钙 (CaCl_2) 作活化剂的活性炭工业生产方法。

化学活性炭工业生产，过去和现在国内外都普遍采用氯化锌 (ZnCl_2) 法。其生产方法如南京林产工业学院主编“木材热解工艺学”第六章：“化学药品活化法生产活性炭”所述，它是将含炭物在 ZnCl_2 溶液中浸渍后，在适当的温度下，经过炭化、活化与回收化学药品、酸处理、漂洗、粉碎、脱水、烘干等工序制取活性炭的一种方法。此法产品质量好而稳定，收率高，容易形成大生产能力，但 ZnCl_2 耗量大且原料紧，因而成本高，尤其是生产中泄放大量氯化氢，严重污染环境，日益为环境保护和治理所不容。

由于氯化钙化学性质非常稳定，在 1600°C 以下不分解，无毒，不污染环境，价格低廉，取代氯化锌作活化剂可以克服污染问题，因而国内外都在致力研究，此法在一些文献中（如美国 J. W. 哈斯勒著“活性炭净化”，中国建筑工业出版社出版，1980年4月第一版163页“用金属氯化物碳化”）也会提到，但至今还未见在工业生产活性炭中，成功应用 CaCl_2 作活化剂的方法。

本发明的目的就是提供一种既能克服上述 ZnCl_2 法的缺点，又能应用于工业生产的化学法活性炭生产方法。

本发明的目的可以通过下述技术方案来达到。采用如附图所示工艺流程，包括含炭物筛选、 CaCl_2 （氯化钙）溶液配制、含炭物的浸渍淘洗、炭化、活化，回收 CaCl_2 、洗除骨架 CaCl_2 、酸处理、漂洗、粉碎、脱水、干燥等工序，其特征在于：1.在工业生产活性炭中用 CaCl_2 作活化剂，2.活化温度选择在 $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围并保温10小时以上，3.洗除活化料中的骨架 CaCl_2 。上述技术方案的活化机理是：饱浸了 CaCl_2 的含炭物，当温度升至一定高度时，由于 CaCl_2 的熔焔、电离和强烈的吸水作用、芳香缩合作用而不使含炭物塑化、低分子化进而催化脱水，并形成缩紧的乱层微晶结构的炭。在这复杂的物理化学过程中， CaCl_2 同时又呈均匀分布的骨架支撑在新生的炭体里面。新生的乱层微晶结构的炭，以它新生的键力与 CaCl_2 顽固地结合在一起，大约相当于炭体15%的骨架。 CaCl_2 由于和炭体的这种结合变成即使强酸、强碱也难溶的 CaCl_2 ，本方案的技术关键也就在于洗除骨架 CaCl_2 。在本发明中，洗除骨架采用经过特殊处理，去除了 Ca^{++} 、 Cl^- 的清水，这种特殊水称为处理水，对处理水的要求是 $\text{Ca}^{++}<0.01\%$ ， $\text{Cl}^-<0.01\%$ 、 $\text{CO}_3^{--}\geq 0.5\%$ 。

处理水的制造在一普通硅酸盐水泥池内间歇进行。操作时在池内注存适量的待处理清水，通入蒸汽使水温保持在 60°C 以上。将10% Na_2CO_3 液搅拌加入至水液刚显弱碱性。再将5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

液少量搅拌加入至池液碱性刚刚消失，然后加入少量10% H_2SO_4 液至池液，取小样煮沸后经10%的 $BaCl_2$ 液滴入至刚能发现有白色 $BaSO_4$ 沉淀，再加入0.5% $AgNO_3$ 液至池液，取小样经过滤用0.5% $AgNO_3$ 液检查无浑浊现象时再往池液里补加相当于池液量1%左右 Na_2CO_3 以使水液呈微碱性为止，将沉淀物分离后即符合要求的处理水。

本发明的优点是不污染环境，生产成本比 $ZnCl_2$ 法小，产品性能全面，一炭多用，针对范围宽，质量优于部标（林业部标准LY216-79），以一级品为例，本方法生产的活性炭，脱色力A法焦糖色 100~120%，亚甲兰（ml） 1.4~1.8。

附图说明：

- | | |
|------------------|---------|
| 1—含炭物筛选。 | 9—中检 |
| 2— $CaCl_2$ 溶液配制 | 10—酸处理 |
| 3—含炭物浸渍、淘洗 | 11—漂洗 |
| 4—炭化 | 12—成品检验 |
| 5—活化 | 13—粉碎 |
| 6—回收 $CaCl_2$ | 14—脱水 |
| 7—洗除骨架 $CaCl_2$ | 15—干燥 |
| 8—漂洗 | |

下面结合实例对本发明做进一步描述。本例的含炭物是木屑，
对各原、配料的要求如下列各表：

1. 木屑规格要求

项 目	工 艺 要 求	备 注
品 种	杉木屑松木屑、各种杂木	
粒 度	6~60目	
纯 度	不含板皮、木块、泥、沙、石、铁屑、钉等	

2 氯化钙、工业氯化钙无论 CaCl_2 或 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
两种形式均可，其质量要求为：

氯化钙质量要求

指 标 名 称	含 量%	备 注
氯化钙 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\geq 69 \sim 70.5$	二水氯化钙形式
氯化钙 CaCl_2 -----	≥ 96	无水氯化钙
氯化物 (以 NaCl 计) ----	≤ 2	
镁及碱金属 (以 SO_4^{2-} 计) ≤ 1		

3. 盐酸、工业盐酸其质量要求为：

指 标 名 称	含 量%	备 注
盐酸 (HCl) -----	≥ 28	$< 28\%$ 也可用
重金属	≤ 0.005	
铁 盐 -----	≤ 0.02	
硫酸盐 (以 SO_4^{2-} 计)	≤ 0.1	

4. 纯碱、本工艺使用特种工业纯碱

质 量 标 准

指 标 名 称	含 量%	备 注
Na_2CO_3 -----	≥ 98.5	$\leq 98\%$ 也可用
NaCl -----	≤ 1.0	
铁盐 (以 Fe_2O_3 计)	0.01	
水不溶物 -----	≤ 0.15	
硫酸盐 (以 Na_2SO_4 计)	≤ 0.08	

5. 硝酸钡质量要求

指 标 名 称	含 量%	备 注
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -----	≥ 99	
氯化物 -----	≤ 0.015	
硫酸盐 -----	≤ 0.05	

6. 硫酸、质量要求

指 标 名 称	含 量%	备 注
H_2SO_4 -----	≥ 95	小于 95%也可用
氯化物 (Cl) -----	≤ 0.001	
铵 盐 (NH_4) -----	≤ 0.001	
重金属 (以 Pb 计) -----	≤ 0.001	
铁 (Fe) -----	≤ 0.001	

7. 硝酸银、工业硝酸盐

指标名称	含量%	备注
AgNO_3 -----	≥ 99.5	≤ 99.5 也可用
硫酸盐 (SO_4) -----	≤ 0.005	
铜 (Cu) -----	≤ 0.001	
铅 (Pb) -----	≤ 0.001	

8. 处理水、洗除骨架 CaCl_2 工序、水质
须经特殊处理，符合以下标准：

指标名称	含量%	备注
Ca^{++} -----	≤ 0.001	
Cl^- -----	≤ 0.001	
SO_4^{--} -----	≤ 0.01	
CO_3^{--} -----	≥ 0.5	

1. 木屑筛选：在配有磁铁的振动筛中进行
2. CaCl_2 溶液的配制：将 CaCl_2 在 80°C 以上的水中溶解，要求 $50\text{Be} / 80^\circ\text{C}$ 左右， PH 值 $4-6$ 。
3. 浸渍、淘洗：将木屑在耐酸水泥池中用 CaCl_2 溶液浸渍淘洗，浸渍时间不得低于 8 小时，这种经浸渍的料称“钙屑料”。
4. 炭化：将钙屑料在炭化炉中炭化，要求炉温在 700°C 左右，料温 400°C 左右。当炭化料呈暗红色时即可出料。

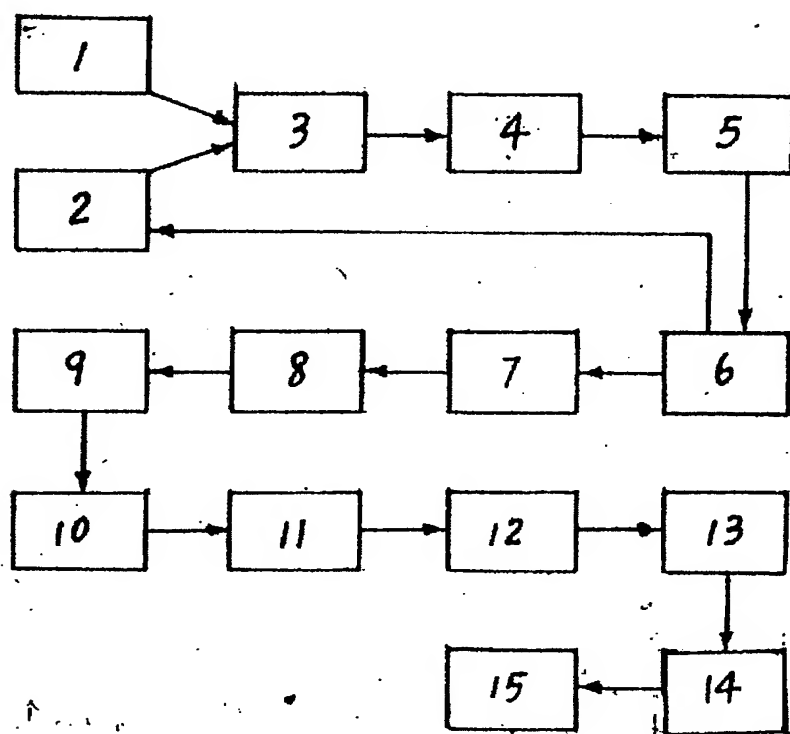
5. 活化：在用耐火泥烧制的活化罐中进行，最佳活化温度选在 $850^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ ，最佳保温时间为 $24 \sim 30$ 小时。从活化料中取小样，经洗除骨架 CaCl_2 、酸煮、漂洗处理后，测定其脱亚甲兰、焦糖的能力和灼烧残渣（灰分）的高低，要求亚甲兰为 $14 \sim 17 \text{ ml}$ ，焦糖为 $100 \sim 120\%$ ，灰分为 $2 \sim 4\%$ 。

6. 回收活化料中的 CaCl_2 ，回收方法与 ZnCl_2 法相同。

7. 洗除骨架 CaCl_2 ：将经多次回收工序后的活化料投入此工序，先用清水洗滤，待检查滤液 Cl^- 浓度与注入清水的 Cl^- 浓度相等时，再将清水换为“处理水”，水温保持在 80°C 以上，继续过滤洗除，直至检查洗液的 Cl^- 与注入处理水中的 Cl^- 相等时为止。

8. 将洗除骨架 CaCl_2 后的活化料投入后续酸处理、漂洗、粉碎、干燥等常规工序，这些是 ZnCl_2 法已有技术，不赘述。

说明书附图



CLAIMS

1. A method to produce activated carbon by chemical way, comprising such processes as soaking carbon-containing material with an activator solution, charring, activating, recycling, acid treating, rinsing, drying and smashing, characterized by 1) using CaCl_2 as an activator for industrial production of activated carbon, 2) controlling the activating temperature at 700°C - 1000°C and keeping warm for over 10 hours, and 3) using the treating water made by clear water with its Ca^{++} , Cl^- removed to wash away skeleton CaCl_2 .

2. The method to produce activated carbon industrially as set forth in Claim 1, further characterized in that the water quality of treating water requires for $\text{Ca}^{++} \leq 0.01\%$, $\text{Cl}^- \leq 0.01\%$, $\text{CO}_3^{--} \geq 0.5\%$ and water temperature over 80°C .

3. The method to produce activated carbon industrially as set forth in Claim 1, further characterized in that the best control range of activating temperature is at 850°C - 900°C , and the best time to keep warm is 24 hours.